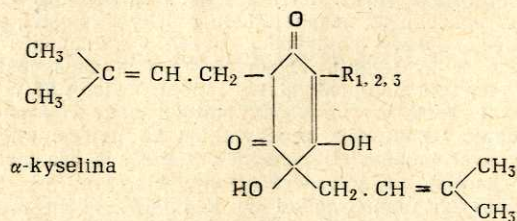


# Chmelové pryskyřice

MIROSLAV KAHLER, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.432

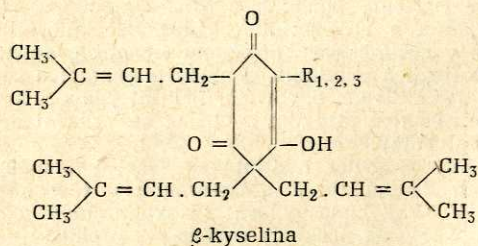
Práce mnohých autorů, uveřejněné v posledních letech, přinesly řadu nových poznatků o vzniku hořkých látek v době zrání chmele a o jejich oxidačních a hydrolytických změnách. Až do roku 1952 dělily se hořké látky na pět frakcí:  $\alpha$ -kyselinu čili humulon,  $\beta$ -kyselinu čili lupulon,  $\alpha$ -měkkou pryskyřici,  $\beta$ -měkkou pryskyřici a tvrdé pryskyřice, přičemž krystalické pryskyřice humulon a lupulon byly považovány za chemické jedince. V roce 1952 zjistil však *Rigby a Bethune*, že  $\alpha$ -kyselina není jednotnou látkou, nýbrž že se skládá ze tří složek, jež byly nazvány humulon, cohumulon a adhumulon. O dva roky později dokázal *Tatchell* (1954), že podobně i  $\beta$ -kyselina je směsí lupulonu, colupulonu a adlupulonu. Všechny tyto složky mají společnou strukturu základní kyseliny a liší se od sebe pouze postranním řetězcem na druhém uhlíku benzenového jádra.



humulon  $\text{R}_1 = -\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_3]_2$   
 cohumulon  $\text{R}_2 = -\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_3]_2$   
 adhumulon  $\text{R}_3 = -\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

$\text{CH}_3$   
 $\alpha$ -kyselina a její složky

„C“



lupulon  $\text{R}_1 = -\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_3]_2$   
 colupulon  $\text{R}_2 = -\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_3]_2$   
 adlupulon  $\text{R}_3 = -\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

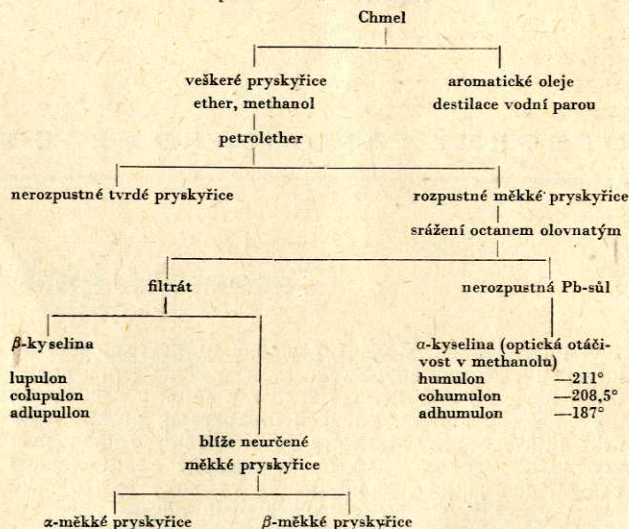
$\text{CH}_3$   
 $\beta$ -kyselina a její složky

Jednotlivé složky si uchovávají původní specifické vlastnosti  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin. Optická otáčivost u  $\alpha$ -složek není stejná a tím lze vysvětlit rozdíly v nalezených hodnotách, protože různé chmele mají odlišné zastoupení humulonu, cohumulonu a adhumulonu.

O izolaci hořkých látek z chmele se poprvé pokusil *Yves* (1820), avšak získané složky blíže neidentifikoval. Teprve mnohem později získal *Lermer* (1863) částečně krystalickou látku z ethero-

vého extraktu a *Bungerer* (1884) isoloval čistou  $\beta$ -kyselinu. Téměř současně se podařilo *Hayduckovi* (1887) oddělit měkké pryskyřice od tvrdých.

Navržená nomenklatura chmelových pryskyřic  
 podle EBC a ASBC



Označení pro  $\alpha$ -měkkou a  $\beta$ -měkkou pryskyřici je vyhrazeno těm sloučeninám, které budou snad později izolovány jako látky vzniklé z  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin. Zatím se tyto sloučeniny počítají k blíže neurčeným měkkým pryskyřicím.

Z měkkých pryskyřic vyloučili *Lintner a Bungerer* (1891) olovnatou sůl  $\alpha$ -kyseliny, z níž rozkladem kyselinou sírovou získali látku, která se velmi snadno oxidovala na vzduchu při vyšší teplotě. Čistou krystalickou  $\alpha$ -kyselinu připravil *Wöllmer* (1916) srážením octanem olovnatým a přečištěním získaného produktu přes derivát *o*-fenylendiaminu. V dalších svých pracích zabývali se *Wöllmer* (1925) a *Wieland* (1925) strukturou humulonu a lupulonu. Jejich původně navržené vzorce byly opraveny podle výzkumu *Govaerta a spolupracovníků* (1949), *Riedla* (1951) a *Carsona* (1951), a to o dvojnou vazbu v postranním řetězci, vázaném na čtvrtém uhlíku benzenového jádra. Správnost vzorců dokázal *Riedl* (1951, 1952) syntetickou přípravou humulonu a lupulonu z floroglucinu.

Používání různých názvů pro jednotlivé podíly chmelových pryskyřic vedlo k nejasnému a nepřesnému označování a proto byl po dohodě mezi ASBC (American Society of Brewing Chemists) a EBC (European Brewery Convention) vypracován a přijat návrh pro názvosloví chmelových pryskyřic. Protože některé podíly chmelových pryskyřic nebyly doposud ještě přesně určeny, bylo nutno je zařadit podle jejich specifické rozpustnosti v určitém rozpouštědle.

*Cook a Harris* (1950) isolovali z  $\alpha$ -kyseliny sloučeninu o jeden atom kyslíku bohatší než humulon, kterou nazvali humilininon. Původně se domnívali, že je to nová složka  $\alpha$ -kyseliny, avšak později bylo prokázáno, že jde o oxidační produkt humulonu. Na objasnění struktury humulinonu, kyseliny oxyhumulinové a isohumulinové pracovala řada výzkumníků (*Harris a spolupracovníci* 1952, *Verzele a spolupracovníci* 1954, *Cook a spol.* 1956, *Akderweirdt a spol.* 1957). Při sledování oxidačních



pochodů (Cook a spol. 1955) humulon a cohumulonu byly získány humulinon a cohumulon o nízkém bodu tání a isomerní sloučeniny o vysokém bodu tání. Tyto isomerní látky vznikají při chromatografii na silikagelu a byly nazvány isohumulon a isocohumulon.

Podobné pokusy byly vykonány i s  $\beta$ -kyselinou. Howard a Pollock (1952) působili na lupulon peroxidem vodíku v alkalickém prostředí a získali kyselinu lupuloxinovou, která dekarboxylací snadno přecházela na lupulenol. Strukturou těchto sloučenin se zabývali Howard a spol. (1952, 1954), kteří na základě získaných štěpných produktů prokázali, že krystalická  $\beta$ -kyselina obsahuje jako hlavní složku colupulon. Hydrogenolysou krystalické  $\beta$ -kyseliny obdrželi látku, která se oxydovala z velké části na tetrahydrocohumulon, avšak nepodařilo se jej připravit krystalický. Tvorba kyseliny lupuloxinové a dalších produktů byla potvrzena štěpením syntetického lupulon a colupulon.

Změny  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin, které nastávají při chmelovaru, jsou komplexního charakteru a jejich vnitřní souvislost není ještě objasněna. Velmi záhy však bylo prokázáno, že  $\beta$ -kyselina nepodléhá při chmelovaru v tak velké míře transformaci jako  $\alpha$ -kyselina a že je velmi špatně rozpustná v mladině. Z těchto důvodů byla převážná část prací různých autorů věnována výhradně isomeraci složek  $\alpha$ -kyseliny (Verzele a Govaert 1947, Carson 1952, Howard 1956, 1957, Howard a spol. 1957 a Brown a spol. 1959). Již Wöllmer (1925, 1932) a Wieland (1926) získali působením vodního roztoku louhu na humulon štěpný produkt, který byl pojmenován kyselina humulinová. Zdálo se, že štěpení na kyselinu humulinovou probíhá přes isoformu humulon, a to přesmyknutím, které je obdobné jako přesmyknutí kyseliny benzilové. Tato sloučenina byla skutečně později izolována Verzelem a Govaertem (1947) a Carsonem (1952) a byla nazvána isohumulon. O hydrogenaci a změnách isohumulonu uveřejnil obsáhlou práci Brown a spol. (1959).

Podle dnešních znalostí přesmykuje se  $\alpha$ -kyselina (Meilgaard a Trolle 1957, Rigby 1958) při chmelovaru na isosložky isohumulon, isocohumulon a isoadhumulon. Isomerace je časová reakce, kterou nelze ovlivnit délkou trvání chmelovaru a její stupeň využití je závislý na mnoha faktorech. Ztráty

$\alpha$ -kyseliny nastávají také tím, že transformace se nezastavuje u hořce chutnající isosložek, nýbrž postupuje dále na nehořké sloučeniny, pryskyřici B a kyselinu humulinovou (viz schema).

V první části chmelovaru vznikají největší ztráty  $\alpha$ -kyseliny, a to asi  $1/3$  z přidaného množství. Příčina těchto ztrát nebyla dosud zjištěna. Dalších 8–10 % adsorbuje na chmelovém mlátě a kalech. Hlavní podíl přechází do mladiny ve formě isosložek. Využití  $\alpha$ -kyseliny při chmelovaru sledoval na mnoha pokusech Kleber a spol. (1959) a zjistil, že 60 % z celkového množství  $\alpha$ -kyseliny bylo přítomno v mladině ve formě isosloučenin.

Důležitost pH na kvalitu hořkosti isohumulonu byla popsána Brennerem a spol. (1956) a později znovu ověřena Owadesem a spol. (1957) a Isebaertem (1958). Při nižších hodnotách pH je dosaženo většího poměru neionizované formy isohumulonu, která má čistší a příjemnější chuť, než při vyšších hodnotách. Také na úzký vztah mezi obsahem isohumulonu a biologickou trvanlivostí piva ukázal ve své práci Hudson (1958).

Ztráty  $\beta$ -kyseliny při chmelovaru jsou daleko menší než u  $\alpha$ -kyseliny, asi 20 %, ale její využití pro hořkost piva je nepatrné. V mladině bylo zjištěno nejvíce 18 %  $\beta$ -kyseliny, avšak pouze 30 % tohoto množství bylo přeměněno na hořce chutnající látky. Ostatní nevyužitá  $\beta$ -kyselina je adsorbována na hořkých kalech a v chmelovém mlátě, zbývající část, která zůstává v mladině, vylučuje se při hlavním kvašení. Vzhledem k tomu, že téměř  $2/3$   $\beta$ -kyseliny je adsorbováno na chmelovém mlátě a kalech a že oxydační sloučeniny jsou rozpustnější a hořčí, bylo vypracováno několik návrhů na její využití při varném procesu (Brohult a spol. 1955).

Hodnocení hořkosti chmele se nejčastěji provádí podle vzorce Wöllmerova, přestože bylo proti němu vzneseno hodně námitek s ohledem na zastoupení jednotlivých složek v  $\alpha$ -kyselině. Tyto složky jsou ve chmelu v různém množství a jejich využití při chmelovaru je velmi rozdílné. Z prací Meilgaard a Moltkeho (1955), Howarda (1954), Tatchella (1954) a Rigbyho (1958) vyplývá, že obsah všech tří složek  $\alpha$ -kyseliny je závislý na druhu chmele. Podle zastoupení cohumulonu, který je odrůdovým znakem, lze rozdělit různé chmele do čtyř skupin, a to s obsahem cohumulonu 20, 30, 40 a 47 %. Množství cohumulonu ve chmelu je nezávislé na počasí a kraji, kdežto celkové množství  $\alpha$ -kyseliny

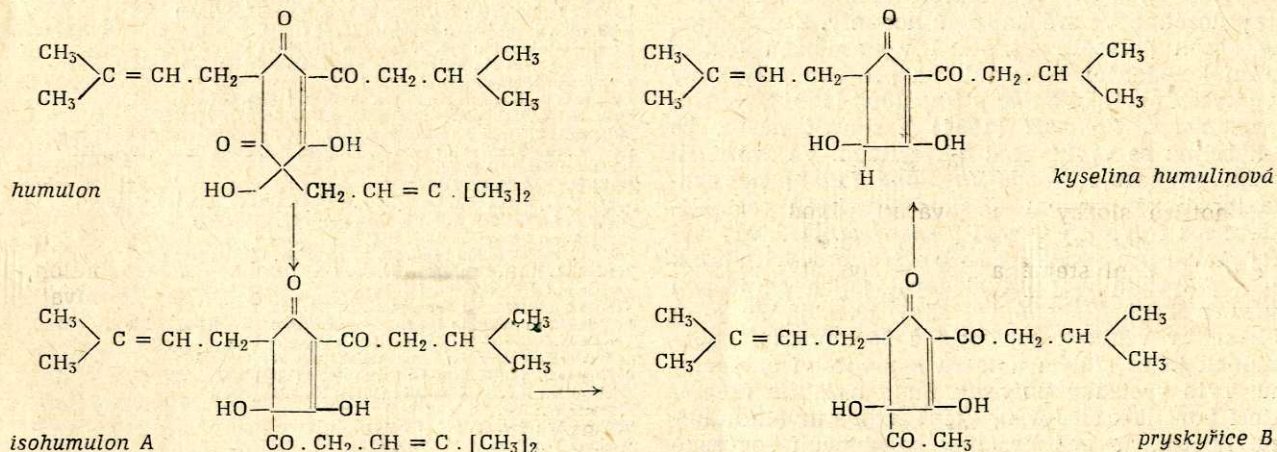


Schéma transformace  $\alpha$ -kyseliny



je těmito faktory silně ovlivněno. Obsah adhumulonů je skoro u všech chmelů stejný a pohybuje se okolo 20 %. Nesprávnost hodnocení hořkosti se projevuje nejvíce u chmelů s nízkým nebo vysokým obsahem cohumulonu. Stupeň využití může být ovlivněn i technologickým postupem, přesto zůstávají relativní rozdíly značně veliké.

Při analýze hořkých látek podle Wöllmera neurčí se  $\beta$ -kyselina samostatně, nýbrž je zahrnuta v celkové  $\beta$ -frakci. U čerstvých chmelů připadá na využití  $\beta$ -kyseliny a  $\beta$ -měkkých pryskyřic asi 15 % z celkové hodnoty hořkosti. Naopak u starých chmelů se toto procento značně zvyšuje, protože původně nepatrně hořká  $\beta$ -kyselina oxydací přechází na silně hořké  $\beta$ -měkké pryskyřice. Z tohoto důvodu je Wöllmerův vzorec i pro staré chmele nevhodný. V dnešní době hodnotí se vydatnost chmele na základě zjištění  $\alpha$ -isosloučenin v pivě a podle množství původní  $\alpha$ -kyseliny ve chmelu. Při tomto hodnocení není brán zřetel na jinou transformaci než na  $\alpha$ -isosloučeniny a proto ani toto hodnocení není úplné.

Četnými pokusy bylo zjištěno, že množství hořkých látek v pivě neodpovídá intenzitě hořkosti, jaká se projevuje při degustačních zkouškách. Při porovnání celkových hořkých látek a isoform byla nalezena pouze  $1/2$  celkového množství jako isosloučeniny. Dnes nelze ještě přesně odpovědět, jakého složení je druhá polovina hořkých látek a jsou-li použité analytické metody dostatečně přesné.

Otázka vzniku chmelových pryskyřic, hlavně  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyseliny, byla sledována různými autory a některé jejich práce nebyly jednoznačné. V poslední době hlavně Howard a Tatchell (1956, 1957 b) zkoumali vznik jednotlivých složek  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin a vliv různých odrůd chmele na jejich množství. Dokažují, že  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyseliny se objevují současně od okamžiku, kdy se začínají tvořit chmelové hlávky; v první polovině období před česáním je jejich přírůstek největší. S růstem hlávek zvyšují se s celkovým obsahem pryskyřic i „co“-složky a v době zralosti dosahují stupně typického pro odrůdu. Belgičtí pracovníci Verzele a Eugene (1948), de Wewer a Emery (1949, 1952), de Wewer a van Mollem (1950) naopak zjistili, že  $\beta$ -kyselina se tvoří dříve a  $\alpha$ -kyselina se objevuje teprve, až množství  $\beta$ -kyseliny dosáhne  $1/3$  své konečné hodnoty. Z poznatku, že obsah  $\beta$ -kyseliny zůstává v pozdějším období zrání konstantní, usuzovali na přechod  $\beta$ -kyseliny v  $\alpha$ -kyselinu. Také Salač a Hapalová (1951), Kotrlá-Hapalová a Vančura (1954) zastávají názor, že  $\beta$ -kyselina se vyvíjí před  $\alpha$ -kyselinou. Ve své další práci poukazuje Kotrlá-Hapalová (1958) na charakteristické složení československých chmelů, které mají vyšší množství  $\beta$ -kyseliny. Nedávný vývoj metod pro podrobný rozbor jednotlivých složek  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyselin umožnil sledovat jejich skutečnou míru tvoření. Získané výsledky ukazují, že  $\alpha$ - a  $\beta$ -kyseliny vznikají současně a že množství cohumulonu je ve stálém poměru k množství colupulonu. Tyto výsledky potvrdili Fang a Bullis (1958), kteří použili k sledování zrání radioaktivního uhlíku. Zjistili, že obě kyseliny se objevují současně a že rychlost biosynthesy humulonů je přirozeně dvakrát větší než lupulonů.

Kvalita chmele se posuzuje podle síly aroma, ačkoliv hořké látky nevykazují žádnou vůni. Nové poznatky při studiu těkavých olejů chmelových podávají k tomu potřebné vysvětlení, neboť ukázaly na úzký vztah těchto olejů k množství hořkých kyselin. Plynovou chromatografií (Howard 1956, 1957, Rigby a Bethune 1957) bylo ve chmelovém oleji zjištěno 45 složek, z nichž za hlavní složky se může počítat myrcen, humulen a caryophyllen. Typické pro tyto sloučeniny je, že mají ve strukturním vzorci isoprenový zbytek. Se stejným isoprenovým zbytkem se však setkáváme také v acylových skupinách humulonů a lupulonů. Vysoký obsah myrcenu souvisí s vysokým obsahem „co“-sloučenin a také mezi humulenem chmelového oleje a humulonem je určitá spojitost. Přestože nebyly v pivě dokázány žádné složky těkavých olejů z chmele, ukazují výsledky pokusů, že tyto složky mohou v nepatrných koncentracích (1 : 1 000 000) silně ovlivňovat vůni a chuť piva.

### Závěr

Článek podává přehled dnešních názorů na složení chmelových pryskyřic a informuje o oxydačních a hydrolyzačních změnách jejich jednotlivých složek. Poukazuje se také na úzký vztah mezi těkavými oleji chmelovými a hořkými kyselinami, čímž se vysvětluje oprávněnost posuzování chmele podle síly aroma.

### Literatura

- Akderweireldt F., Verzele M.: Bull. Soc. Chim. Bel. 66, 391 (1957)  
 Bishop R.: Brauwelt 96, 735 (1956)  
 Brenner M. V., Viligante G., Owades J. L.: Proc. A. M. Amer. Soc. Brew. chem. (1956), 481  
 Brohult S., Steringer M., Oelund G.: EBC-Congress 1955  
 Brown F. M., Howard G. A., Tatchell A. R.: J. Chem. Soc. (1959), 545  
 Bangerer A.: Bull. Soc. Elum. Fr. (1884), 487  
 Carson F.: J. Amer. Soc. Chem. 73, 4652 (1951)  
 Carson F.: J. Amer. Soc. Chem. 74, 4615 (1952)  
 Cook A. H., Harris G.: J. Chem. Soc. (1950), 1873  
 Cook A. H., Howard G. A., Slater C. A.: J. Inst. Brew. 61, 321 (1955)  
 Cook A. H., Howard G. A., Slater C. A.: J. Inst. Brew. 62, 221 (1956)  
 Fang S. C., Bullis D. E.: Waller. Lab. Comm. 21, 107 (1958)  
 Govaert F., Verzele M.: Fermentatio (1948), 1  
 Govaert F., Verzele M.: Bull. Soc. Chim. Belg. 58, 432 (1949)  
 Harris G., Howard G. A., Pollock R. A.: J. Chem. Soc. (1952) 1906  
 Hayduck M.: Wsch. Brauerei (1887), 397  
 Howard G. A.: J. Inst. Brew. 60, 410 (1954)  
 Howard G. A.: Chem. and Ind. (1956), 1504  
 Howard G. A.: J. Inst. Brew. 63, 126 (1957); 63, 182 (1957); 62, 159 (1956)  
 Howard G. A., Pollock R. A.: J. Chem. Soc. (1952), 1902  
 Howard G. A., Pollock R. A.: J. Inst. Brew. 60, 444 (1954)  
 Howard G. A., Pollock R. A., Tatchell A. R.: J. Chem. Soc. (1955), 174  
 Howard G. A., Slater C. A., Tatchell A. R.: J. Inst. Brew. 63, 237 (1957a)  
 Howard G. A., Tatchell A. R.: Inst. Brew. 62, 251 (1956); 63, 75, 333 (1957 b)  
 Hudson S. E.: Waller. Lab. Comm. 21, 183 (1958)  
 Isebaert L., Ingels A.: Int. Tijds. Brouw. Mout. 18, 4 (1958)  
 Kleber W., Steinhoff W.: Brauwiss. 12, 65 (1959)  
 Kotrlá-Hapalová M.: Pet. J. Brasseur (1958), 71  
 Kotrlá-Hapalová M., Vančura M.: Fermentatio (1954), 310  
 Lerner H.: Dingly Poly. J. (1863), 54  
 Lintner C. S., Bangerer A.: Z. ges. Brauwes. (1891), 357  
 Meilgaard M., Moltke A. B.: Brygmesteren 12, 16, 37, 65 (1955)  
 Meilgaard M., Trolle B.: EBC-Proc. 1957  
 Owades J. L., Jakovac J.: Proc. A. M. Amer. Soc. Brew. Chem. (1957), 121  
 Riedl W.: Brauwiss. 4, 52, 81, 133 (1951)  
 Riedl W.: Ber. 85, 672 (1952)  
 Rigby F. L., Bethune J. L.: Proc. Amer. Soc. Brew. Chem. (1952), 98  
 Rigby F. L., Bethune J. L.: J. Inst. Brew. 63, 154 (1957)  
 Rigby F. L.: Brew. Digest 33, 50 (1958)  
 Salač V., Hapalová M.: Schw. Br. Rund. 62, 116 (1951)  
 Tatchell A. R.: J. Inst. Brew. 60, 460 (1954)  
 Verzele M.: J. Chem. Soc. (1952), 1954  
 Verzele M., Eugene F.: Fermentatio (1948), 95  
 Verzele M., Govaert M.: Intern. Cong. Ferment. (1947), 297  
 Verzele M., Govaert M.: Lytle Hall Colloquium 1954  
 de Wewer J., Emery W.: Fermentatio (1949), 73; (1952), 1  
 de Wewer J., van Mollem A.: Fermentatio (1950), 123  
 Wieland H.: Ber. 58, 102, 2012 (1925); 59, 2352 (1926)  
 Wöllmer W.: Ber. 49, 780 (1916)  
 Wöllmer W.: Ber. 58, 672 (1925)  
 Wöllmer W.: Tagesztg. f. Br. (1952), 171  
 Yves C.: Am. J. Science Sillmann (1820), 320

Došlo do redakce 7. 1. 1960.



### ХМЕЛЕВЫЕ СМОЛЫ

В статье приводится обзор новейших взглядов на химический состав хмелевых смол и рассматриваются изменения происходящие с отдельными составляющими при окислении и гидролизе. Подчеркивается тесная связь между летучими хмелевыми маслами и горькими кислотами, полностью обосновывающая целесообразность оценки хмеля по критерию силы его аромата.

### DIE HOPFENHARZE

Der Artikel bringt eine Übersicht der heutigen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Hopfenharze und die Veränderungen ihrer einzelnen Bestandteile während der Oxydation und Hydrolyse. Es wird auf den engen Zusammenhang zwischen den flüchtigen Hopfenölen und den Bittersäuren hingewiesen, wodurch die Berechtigung der Hopfenbewertung nach der Intensität des Aromas erklärt wird.

### HOP RESINS

The article deals with the latest views upon the composition of hop resins and explains the nature of changes taking place in their individual components during oxydation and hydrolysis processes. Close relation between the volatile hop oils and bitter acids fully justifies application of the flavour intensity as a criterion for estimating the quality of hops.